



① 日本国特許庁

# 公開特許公報

## 特 許 願

昭和 49 年 5 月 3 / 日

特許庁長官 齊 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称 フリガナ 球状樹脂の製造方法 セイゾウホウ

2. 発明者

フリガナ 住 所 トクヤマ 山口県徳山市大字徳山 8,411 番地の14  
フリガナ 氏 名 モ 藤 タニ 谷 ケン 研 スケ 介

3. 特許出願人

郵便番号 7 4 5 - □ □  
住 所 山口県徳山市御影町1番1号  
名 称 (318) 徳山曹達株式会社  
代表者 藤 山 如 信

4. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1 通  
(2) 願 書 副本 1 通

(ほか 4 名)

方 式 審 査

⑪特開昭 50 - 151989

⑬公開日 昭50.(1975) 12. 6

⑭特願昭 49 - 60905

⑮出願日 昭49.(1974) 5. 3 /

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 7195 45

7195 45

7195 45

7195 45

⑤日本分類

26(5)C2  
26(5)C41  
26(5)C421  
26(5)C011

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

C08G 8/08  
C08G 12/12  
C08G 12/0811  
C02B 1/40  
C08J 5/20

## 明 細 書

1. 発明の名称 球状樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

フェノール類、尿素類および芳香族アミン類から選ばれた少くとも1種の縮合成分とアルデヒド類とを、不活性有機媒体中で無機質粉末の存在下に、該無機質粉末の含量が球状樹脂中に1〜50(重量)％となる如く縮合反応させることを特徴とする球状樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はイオン交換樹脂、重金属吸着用キレート樹脂等の母体に適した球状縮合樹脂の製造方法に関する。詳しくは、比重を任意に制御出来る球状樹脂の製造方法であつて、反応系に限定された量の無機質粉末を存在させ且つ不活性有機媒体中で縮合反応させる球状樹脂の製造方法である。

従来縮合系の球状樹脂は公知である。しかしながら、従来知られている球状樹脂にあつては、その比重を大きくする試みは縮合反応度合を変える程度のことであり、比重の増加もおのずから制限

があつた。

本発明者等は比重を広い範囲で任意に増加させ得る球状樹脂の製造方法につき研究してきた結果、無機質粉末を反応系に存在させ、且つ不活性有機媒体中で攪拌しつつ反応させれば、強度が十分にあるだけでなく得られる球状樹脂は粒度が揃い、しかも個々の球状樹脂内での無機質粉末の分布が均一である球状樹脂が得られることを見出し本発明を完成させるに至つた。即ち、上記無機質粉末の添加量および無機質粉末の種類を選択することにより、所望の比重を持つ球状樹脂を製造することができるのである。

本発明はフェノール類、尿素類および芳香族アミン類から選ばれた少くとも1種の縮合成分とアルデヒド類とを不活性有機媒体中で無機質粉末の存在下に、該無機質粉末の含量が球状樹脂中に1〜50(重量)％となる如く縮合反応させる球状樹脂の製造方法である。

本発明の特徴は縮合反応原料中に無機質粉末を共存させて反応を行わせることにある。

本発明にあつては、限定量の無機質粉末を縮合反応系に直接存在させると共に不活性有機媒体中で反応させることにより球状のしかも粒度分布が良好な樹脂を直接製造することに成功したものである。本発明で用いる無機質粉末の量は得られる球状樹脂中に無機質粉末が1~50(重量)％となる如く使用するが必須である。無機質粉末の量が上記上限値を越えると得られる縮合系樹脂は球状となり得ず粉状またはブロック状となるため本発明の目的を達成し得ない。また無機質粉末の量が前記下限値より少ない場合は本発明の目的の1つである得られる球状樹脂の比重を広い範囲で任意に増加させることは出来ない。

球状樹脂の比重の増加は縮合反応時に共存する無機質粉末の種類、量によつて影響されるが、その粒径が細かい程良質の球状樹脂、即ち無機質粉末が樹脂成分に均一に分散した球状体を得られる。一般には粒径が50~600 $\mu$ 、好ましくは50~300 $\mu$ の無機質粉末が好適に使用できる。粒径が大きすぎると反応条件によつては樹脂がブロック状と

なる弊害が生じる。縮合反応系に存在させる無機質粉末の量は得られる球状樹脂に含有される量により決定されるが、無機質粉末を予め、フェノール類、尿素類、芳香族アミン類の溶液に分散させ、次いでアルデヒドと不活性媒体中に導入して縮合させる手段をとれば無機質粉末はほぼ100%球状樹脂中に含有されるので、任意量の無機質粉末を含有した球状樹脂を得ることができる。また、縮合反応速度が速い縮合成分原料を用いる場合は、直接縮合反応系に無機質粉末を添加しても得られる樹脂は球状とならず、ブロック状となる場合がある。従つて、これらの点からも原料成分の1方又は双方に予め無機質粉末を混合し、分散剤の存在下又は不存在下に均一に分散させてから、不活性有機媒体中に添加するのが好ましい。

無機質粉末の種類は特に限定されず通常公知の無機充填剤例えば珪藻土、アルミナ、シリカ、粘土、岩綿、石棉、硝子、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、石膏、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化チタン、酸化鉛等の無機塩類；活性炭、

グラフアイト、木炭等の炭素類；アルミニウム、銅、鉄、チタン、タンタステン、ステンレススチール等の金属及び合金等が特に限定されず使用出来る。

本発明における縮合反応は水と混和せず且つアルデヒド類に対して不活性な有機媒体中で行われる。不活性有機媒体の使用量は、縮合モノマー成分溶液および無機質粉末の容積和に対して1~20倍の範囲になる如く使用するが好ましい。下限値以下では樹脂物は球状体とならず、上限値以上ではパッチ当りの収量が減少するので好ましくない。

本発明で用いられる不活性有機媒体は縮合成分原料の種類によつて異なり一概に限定されず、公知のものを使用するが、一般にはクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロエタン、パークロリエチレン、四塩化炭素、二塩化エタン、トリクロロエタン等の1種又は2種以上の組合せで用いるのが好適である。

次に、本発明で用いる縮合原料成分を示せば、アルデヒド類は縮合系樹脂の製造原料として用いられる公知のもの例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が特に限定なく使用される。特にホルムアルデヒドは最も一般に使用される原料であり、本発明に於いても入手容易で安価であるばかりでなく最も効果的に使用される。アルデヒド類は以下に述べるフェノール類、尿素類および芳香族アミン類から選ばれた縮合成分に対してモル比で1以上用いられる。アルデヒド類の濃度が低い場合には生成する縮合樹脂が反応系で十分に固化せず球状樹脂を得ることができない。したがつてアルデヒド類の使用量は多い程好ましいが、多すぎると経済的に不利になるので上限はモル比10以下で十分である。好ましい範囲は2~6モル比である。

本発明で用いる他の原料成分はフェノール類、尿素類又は芳香族アミン類である。一般にこれらの原料成分も縮合系樹脂の原料として公知のもの

が使用可能である。それらの代表的な化合物名を例示すれば、フェノール類としてはフェノール、クレゾール、レゾルシノール、ピロガロール、クロロフェノール、チオフェノール、ビスフェノール、ナフトール、および核に種々の置換基を有するこれらの置換体等が、尿素類としては、尿素、チオ尿素、メラミン、エチレン尿素等が好適に使用される。また芳香族アミン類は一般に、アニリン、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジン、トリアミノベンゼン、ナフチルアミン等が好ましく使用できる。特に芳香族アミン類は pH 4 以下の水溶液となる如く pH 調整して用いるのが好ましい。pH 調整剤としては酸が用いられるが、氫酸、特に塩酸は芳香族アミンの溶解度を増大させるので好適に使用される。

また芳香族アミン類は反応速度が最も速くフェノール類、尿素類に比較すると反応系に共存する無機質粉末の球状樹脂中に捕捉される歩留りが最も良好であるので縮合成分原料中有効な原料となる。

用される。一般に該攪拌速度は種々な条件例えば原料の種類、反応器の形状、攪拌器の形状の差異等によつて異なるが普通 100~500 rpm の範囲が好適に採用される。

また本発明の反応系に界面活性剤を添加することも好ましい手段で、フェノール樹脂等の球状化方法において用いられる公知のものが特に限定されず採用される。一般に界面活性剤は有機媒体中に添加する場合には生ゴム等の油中水型界面活性剤が使用され、フェノール類、尿素類、芳香族アミン類の水溶液に添加する場合はアニオン系、カチオン系あるいはノニオン系の水中油型界面活性剤が使用される。該界面活性剤の添加量は種々の条件により異なり一概に限定出来ないが一般には 10~数 1000 ppm 程度である。

本発明において得られる球状樹脂は無機質粉末を均一に含む球形の粒子になつて不活性有機媒体中に分散した状態で得られる。従つて、縮合反応後、有機溶媒を分別し、十分に水洗し、乾燥すれば目的とする球状樹脂が得られる。また分別した

本発明に於ける縮合原料成分の添加順序は特に限定されないが一般には不活性有機媒体中に攪拌下にフェノール類、尿素類又は芳香族アミン類を添加し、次いでアルデヒド類を添加するか或いは同時に添加する方法が採用される。

本発明の縮合反応条件は特に限定的でなく公知の反応条件を選べばよい。一般に最も利用される代表的な例を挙げると、攪拌下に 0~100°C 好ましくは 0~50°C の温度下で実施すると得られる球状樹脂の強度を最も良好にしうるので好適である。勿論 0°C 以下の温度に於いても本発明に於ける球状樹脂の製造は可能であるが、反応速度の低下が著しく工業的ではない。他方 100°C より高温での反応は得られる球状樹脂の強度を低下させる場合があるので一般には好適な反応温度とはなり得ない。また反応圧力は通常大気圧下で十分であるが必要に応じて減圧下又は加圧下の条件を選ぶことも出来る。更にまた球状樹脂製造の反応を均一に遂行し、粒度の揃つた樹脂を得るために縮合反応系を攪拌する手段は有効な手段として採

不活性有機媒体はそのまま必要に応じて適宜処理を行なつた後、反応系に用いることもできる。

本発明で得られる球状樹脂は前記説明或いは後述する実施例からも明らかな如く強度が十分に強いだけでなく、粒子径の揃つた且つ任意の比重制御が出来るものである。また必要に応じて無機質粉末として強磁性体を選ぶことにより得られる球状樹脂に磁性を帯びさせることも出来、放射性同位元素を含む無機質粉末を選べばラジオアクティブな球状樹脂とすることも出来る。本発明で得られる球状樹脂はイオン交換樹脂、キレート樹脂、その他充填して使用する用途の母体として用いる場合特に有用性を發揮する。例えば比重の大きいことは充填効果を高めると共に逆洗等の作業に際しても流出することなく作業性を著しく向上させる。また比重の大きな流体の処理に際しても浮動することが少ないので有効に用いられ用途の拡大が計れる。特にイオン交換樹脂、重金属吸着用キレート樹脂等の母体を使用する時は無機質粉末自身に吸着能を有するもの例えば活性炭、珪藻土

等を用いることにより相乗的な吸着能を発揮させる効果も有している。

本発明は前記した如く縮合系球状樹脂にあつて、比重制御が極めて容易になしうるものを一段の反応で製造しうる技術を提供するもので、工業的に本発明が寄与する利用性は計り知れないものとなる。本発明を更に具体的に説明するため以下実施例及び比較例をあげて説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

アニリン 9.3 g に 2.5 N-塩酸を加えて pH 3.6 に調整し、更に 1 滴のドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液 1.0 cc を加えたアニリン溶液に、珪藻土 (60 メッシュ以上で平均粒径約 0.246  $\mu$ ) 1.7 g を分散させた。次いでこの溶液と 3.7 滴ホルマリン 2.5.3 cc とを、300 rpm で攪拌されている 1 L のクロルベンゼン中 (20°C) に同時に添加した。5 分後 9.5.0 cc の赤橙色球状物が生成した。得られた樹脂に対する珪藻土の含量は 8.4 wt% であり真比重は 1.31 であつた。粒度分布を

#### 用途例 1

実施例 1 で得た球状樹脂 1.00 g を 40.0 cc の水に懸濁させ、チオ尿素 4.0 g を加えて 6 時間還流下に反応させ、黄橙色の重金属吸着剤を得た。

このものを断面積 1.0  $\text{cm}^2$ 、高さ 5.0  $\text{cm}$  のカラムとした所、充填性が頗る良好な他、逆流時にも粒子の沈降が速かで逆流することがなく、5 ppm の水銀 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 及び 2 滴の食塩を含む pH 5.7 の水銀溶液を線速度 5  $\text{m}/\text{hr}$  で通液した所、9  $\text{m}^3$  まで処理水中の水銀濃度を痕跡状態に保つことができた。

#### 実施例 2

珪藻土の分散量を変えた以外は実施例 1 と同様に行ない、第 2 表に示す珪藻土含有の球状樹脂を得た。これらの球状樹脂の真比重も第 2 表に併記した。

測定した所、第 1 表に示す通りであつた。尚、珪藻土を分散させないで反応して得られた球状樹脂の真比重は 1.20 であつた。

第 1 表

粒度目盛 (メッシュ)	粒度分布 (%)
10 以下	5
10 ~ 16	57
16 ~ 24	28
24 ~ 32	8
32 ~ 42	2
42 ~ 60	0

#### 比較例 1

実施例 1 において、珪藻土を分散させたアニリン溶液と 3.7 滴ホルマリンとを予じめフラスコ中で混合し、2.8 秒後 (この時点での粘度は 2.250 CP) にクロルベンゼン中に添加した。5 分後、得られた樹脂の粒径は 10 メッシュ以上であり、更に攪拌翼および攪拌軸のまわりに大量のブロック状の樹脂が生成した。

第 2 表

珪藻土含有量 (wt%)	真比重
20	1.34
30	1.40
40	1.47
50	1.56

#### 実施例 3

アニリン 7.0 g に 4.5 N-塩酸 3.40 cc を加え、更に 1 滴のドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ溶液 8 cc を加えてから、その中に活性炭 (60 メッシュ以下) 1.1 g を分散させた。次に、これと 3.7 滴ホルマリン 2.0.0 cc とを 280 rpm で攪拌されている 1 L のベンゼン-四塩化炭素混合溶液中 (22°C) に同時に添加した。5 分後 8.0.0 cc の黒色球状物が得られた。このものの活性炭含有量は 7.1 wt% であり真比重は 1.25 であつた。

#### 用途例 2

実施例 2 で得た球状樹脂を用途例 1 と同様の処理をして金属吸着剤を製造した所、充填性は頗る

良好であつた。又、線速度を8 m/hrとした他は用途例1と同様に吸着テストをしたところ、8 m<sup>2</sup>まで処理水中の水銀濃度を痕跡状態に保つことができた。

#### 実施例4

pHを8.0とした2.5%レゾルシン水溶液130 ccにチタン粉末(平均粒径約0.043 μm)10 gを加え、よく分散させた溶液と3.7%ホルマリン54 ccとを同時に、攪拌している300 ccのクロルベンゼン中に添加分散させ70°Cで4時間反応を進めた。得られた縮合物は茶赤色の球状でチタン粉末の含有量は17.9 wt%で真比重は1.41、粒径は0.35~1.5 μmであつた。

#### 実施例5

ハイドロキノン3.3 g、水100 cc、3.7%ホルマリン60 ccの混合物をpH7.5とした後100~300 μの硫酸バリウム粉末13 gを加え充分硫酸バリウムを分散させて、クロルベンゼン200 cc中に加えて100°Cで水を除去しながら5時間懸濁縮合を行つた。その結果、硫酸バリウム含有

量22.7 wt%、粒径0.20~1.0 μmの茶色の球状物が得られ、乾燥後球状物の真比重は1.58であつた。

又、上記の硫酸バリウムの一部をB<sup>35</sup>にて標識した硫酸バリウムにて置き換えた所、放射性をもつ球状樹脂が得られた。

#### 実施例6

尿素30 gを水60 ccに溶かしアルミナ粉末5 gを加え充分混合してpHを9に調整した溶液と、3.7%ホルマリン80 ccとpHが9.0となる如く苛性ソーダを混合した溶液とを攪拌している300 ccのクロルベンゼン中に同時に分散させ、90°Cで3時間縮合反応を進めた。アルミナ粉末含有量7.8 wt%真比重1.3、粒径0.4~1.7 μmの白色球状樹脂が得られた。

#### 実施例7

実施例5のハイドロキノンの代りにピロガロール又、硫酸バリウムの代りに四三酸化鉄を用いて実施例5と同様の方法で黒色球状縮合物を得た。真比重は、1.50であつた。このものは強磁性を

示し、磁場の中で自由に行動を制御することが出来た。

特許出願人 徳山曹達株式会社

#### 5 前記以外の発明者

住 所	山口県 徳山市 大字 徳山 8,229 番地
氏 名	ヤマ モト ヤス シ 山 本 康 志
住 所	山口県 徳山市 大字 徳山 8,229 番地の1
氏 名	トクヤマ ナカ ハラ アキ ヒコ 中 原 昭 彦
住 所	山口県 大島郡 大島町 大字 小松 開作
氏 名	ハラ ダ マサ フミ 原 田 政 文
住 所	山口県 徳山市 大字 徳山 8,684 番地
氏 名	トクヤマ クラ モト ノブ ユキ 倉 元 信 行

以 上

Phenol-amine resins with high crosslinking capability were prep'd. by condensation of urotropine [100-97-0] with poly(po=lyalkylphenol) polysulfides (I,  $n = 1-6$ ;  $x = 1-3$ ; R = alkyl, aryl, or alkylaryl; R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> = H, alkyl, aryl, alkylaryl, alkoxy, or OH) at 100-70° during 0.5-10 hr at I/urotropine molar ratio 1: (0.05-0.4).

84: 136598t Poly(ethylene terephthalate). Repina, L. P.; Smirnova, L. F.; Gostintseva, L. P.; Kremer, E. B. U.S.S.R. 503,889 (Cl. C08G), 25 Feb 1976, Appl. 1,960,707, 07 Sep 1973. From *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obratzy, Tovarnye Znaki* 1976, 53(7), 73. The title polymer [25038-59-9] was produced with improved quality by polymn. of bis( $\beta$ -hydroxyethyl) terephthalate and/or its oligomers in the presence of a granulated catalyst based on a mixt. of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1309-64-4], GeO<sub>2</sub> [1310-53-8] or Na<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub> [12025-19-3], and alkali or alk. earth hydroxide; the catalyst components were mixed in a (1-12.5):(1-2):(1-3) wt. ratio.

84: 136599u Mixed polybenzimidazoles. Korshak, V. V.; Izyneev, A. A.; Vorob'ev, V. D.; Cherkasov, M. V.; Mazurevskii, V. P. U.S.S.R. 503,891 (Cl. C08G), 25 Feb 1976, Appl. 1,976,535, 10 Dec 1973. From *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obratzy, Tovarnye Znaki* 1976, 53(7), 73. The title polymers with increased mech. strength and elasticity were prep'd. by polymn. of diphenyl arenedicarboxylate tetramines with an arenedicarboxylic monoanhydride (such as phthalic [85-44-9], naphthalic [81-84-5], or tetrachlorophthalic anhydride [117-08-8]).

84: 136600n Hardenable resins. Kusushita, Takao; Miwa, Koji; Takaishi, Katsutoshi (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) Japan. Kokai 75,151,292 (Cl. C08F), 04 Dec 1975, Appl. 74 60,532, 28 May 1974; 3 pp. Polybutadiene [9003-17-2] derivs. are combined with metal poly(meth)acrylates to provide molding compns. Thus, 100 parts dicarboxylated 1,2-polybutadiene was grafted 8 hr at 80° with 45 parts styrene [100-42-5] (in 60 parts dioxane contg. 2 parts Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and the product stirred 30 min at 60° with 22 parts Mg dimethacrylate [7095-16-1] to give a resin which was molded 20 sec at 170° and 80 kg/cm<sup>2</sup> to give a product with tan  $\delta$   $7.2 \times 10^{-4}$  and 180 sec arcing resistance.

84: 136601p Polymerizing 1,3-butadiene. Ueno, Haruo; Yano, Takefumi; Jinta, Kazuya; Hayashi, Osamu; Yamamura, Yoshio (Ube Industries, Ltd.) Japan. Kokai 75,151,979 (Cl. C08F), 06 Dec 1975, Appl. 74 60,869, 31 May 1974; 4 pp. 1,3-Butadiene (1 mole) is polymd. at 70-125° in the presence of 0.01-0.5 mole bis(hydroxycyclohexanone peroxide) (I) [12262-58-7] and 0.01-5 mole cyclohexanone (II) [108-94-1] to give liq. polybutadienes contg. >1 carboxyl group and >0.5 OH groups. Thus 54.1 g 1,3-butadiene, 50 ml II, and 0.025 moles I were stirred 2 hr at 85-90° in a glass-lined autoclave to give 39% liq. polybutadiene [9003-17-2] (mol. wt. 5200 and trans-1,4 structure 59.7%).

84: 136602q Spherical resins. Motani, Kensuke; Yamamoto, Yasushi; Nakahara, Akihiro; Harada, Masafumi; Kuramoto, Nobuyuki (Tokuyama Soda Co., Ltd.) Japan. Kokai 75,151,989 (Cl. C08GJ, C02B), 06 Dec 1975, Appl. 74 60,905, 31 May 1974; 5 pp. Phenols, ureas, and(or) arom. amines are condensed with aldehydes in solvents contg. inorg. powders to give spherical resin particles contg. 1-50% inorg. material, useful as metal adsorbents or ion exchangers. Thus, 93 g PhNH<sub>2</sub> was adjusted to pH 3.6 with 2.5N HCl and mixed with 10 ml 1% aq. C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>3</sub>Na and 17g diatomaceous earth (0.246 mm av. particle size), the dispersion stirred with 253 ml 37% HCHO into 1 l. PhCl at 20°/300 rpm, and the mixt. kept 5 min to give round resin particles. The resin (100 g) in 400 ml water was refluxed 6 hr with 40 g thiourea to give an adsorbent [38437-40-0] for heavy metals.

84: 136603r Graft copolymers of vinyl chlorides. Nakanishi, Kakusaburo; Yoshida, Tatsuro (Ryonichi K. K.) Japan. Kokai 75,153,089 (Cl. C08F), 09 Dec 1975, Appl. 74 61,801, 03 Jun 1974; 5 pp. Vinyl chloride [75-01-4] was suspension-polymd. in aq. media contg. 10-60 wt. % (based on copolymer product) of ethylene-propylene-diene copolymer and C<sub>8-9</sub> aliph. alc. E.g., C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl 75, a com. ethylene-propylene-diene copolymer (I value 15) 25, H<sub>2</sub>O 300, stearyl alc. [112-92-5] 3, and lauroyl peroxide 0.2 part were stirred 3 hr at 30°, mixed with an aq. soln. contg. 0.2 part poly(vinyl alc.), and polymd. at 60° and final pressure 3 kg/cm<sup>2</sup> to give graft copolymer with good moldability.

84: 136604s Lignin phenol resins. Moriya, Akihiro; Yoshimura, Yukio; Adachi, Eitaro; Watanabe, Yoshiei (Hitachi Chemical Co., Ltd.) Japan. Kokai 75,151,988 (Cl. C08G), 06 Dec 1975, Appl. 74 60,705, 31 May 1974; 5 pp. Formaldehyde-lignin-phenol polymer (I) [37281-91-7] molding compns. are prep'd. from 1.1-2.5:1 acid-catalyzed HCHO-PhOH phenolic resins by treatment with 0.6-0.9 moles lignin (optionally contg. phenols)/mole resin. Thus, PhOH 120, 37% formalin 50, and paraformaldehyde 40 parts were heated 30 min at 80°, and the product was mixed at 60° with 0.2 part 8% HCl, emulsified at 100°, mixed at 80° with PhOH 100, lignin 54, 8% HCl 0.45, and oxalic acid 1 part, kept 1.5 hr at 100°, and condensed at 100-50°/100 mm to give I, which provided a molding with 3.9 kg cm/cm<sup>2</sup> Charpy impact strength.

84: 136605t Heat-hardenable 1,2-polybutadienes. Miwa, Koji; Kusushita, Takao; Takaishi, Katsutoshi (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) Japan. Kokai 75,153,088 (Cl. C08FG), 09 Dec 1975, Appl. 74 63,043, 31 May 1974; 4 pp. 1,2-Polybutadiene glycols were grafted with vinyl monomers in the presence of radical polymn. catalysts and reacted with diisocyanates and vinyl monomers contg. functional double bonds and OH groups to give the title products. Thus, hydroxylated liq. 1,2-polybutadiene 100, styrene 85, methyl ethyl ketone 123, and Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 parts were grafted 5 hr at 80° to give a resin which (100 parts) was dissolved in 67 parts methyl ethyl ketone reacted 2 hr at 70° with 17.4 parts TDI, and reacted 6 hr at 60° with a mixt. contg. 29 parts hydroxyethyl methacrylate and 0.01 parts hydroquinone to give a white powder which (100 parts) was dissolved in 150 parts methyl ethyl ketone kneaded with SiO<sub>2</sub> 250, glass fibers 40, acrylsilane 0.2, and dicumyl peroxide 4 parts, and molded 5 min at 170° and 30 kg/cm<sup>2</sup> to give a molding having Bar-Cole hardness (150°) 12. H. Kuroe

84: 136606u Poly(vinyl acetate) emulsions. Sakato, Naoyuki; Nakamura, Hidetoshi (Shin-Etsu Chemical Industry Co., Ltd.) Japan. Kokai 75,153,090 (Cl. C08F, C09JD), 09 Dec 1975, Appl. 74 61,517, 31 May 1974; 5 pp. Vinyl acetates or their mixts. with other monomers were emulsion-polymd. in the presence of 1,2-polybutadienes to give emulsions useful for coatings and adhesives. E.g., 185 g vinyl acetate contg. 1.5 g 1,2-polybutadiene [9003-17-2] was added dropwise at 70° to a mixt. of 15 g poly(vinyl alc.), 2 ml of 30% aq. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and 0.5 g tartaric acid dissolved in 296 g H<sub>2</sub>O and aged 1 hr at 90° to give an emulsion (39.6 wt. % solid and 4240 cP viscosity) which showed 9.3 kg/cm<sup>2</sup> adhesive strength to lauan veneer sheets even after boiling in H<sub>2</sub>O when mixed with 2 wt. % Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

84: 136607v Heat-hardenable 1,2-polybutadienes. Miwa, Koji; Kusushita, Takao; Takaishi, Katsutoshi (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) Japan. Kokai 75,153,091 (Cl. C08FG), 09 Dec 1975, Appl. 74 63,044, 31 May 1974; 4 pp. 1,2-Polybutadiene glycols were grafted with carboxyl group-contg. vinyl monomers and optionally with vinyl monomers contg. no carboxyl groups, reacted with diisocyanates and vinyl monomers contg. functional double bonds and OH groups, then mixed with metal compds. to give the title polymers which do not crack when hardened. Thus, hydroxylated 1,2-polybutadiene 100, styrene 57.8, acrylic acid 26.6, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 46, and Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 parts were grafted 8 hr at 70°; a product was dried, dissolved in 67 parts C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, heated 3 hr at 80° with 12.5 parts TDI, heated 5 hr at 50° with a mixt. of hydroxypropyl methacrylate 10.4, hydroquinone 0.02, and dibutyltin dilaurate 0.01 part, then stirred 2 hr at 50° with 3.8 parts MgO [1309-48-4] to give a white powder which produced a crack-free molding having Bar-Cole hardness (150°) 32 when pressed 5 min at 170° and 30 kg/cm<sup>2</sup>.

84: 136608w Impact-resistant vinyl chloride resins. Arai, Shigeru; Ito, Kenichi; Kurimoto, Kazuhiko; Watanabe, Junichi; Azuma, Koji; Okuno, Yoshitaka (Shin-Etsu Chemical Industry Co., Ltd.) Japan. Kokai 75,151,293 (Cl. C08F), 04 Dec 1975, Appl. 74 59,899, 28 May 1974; 14 pp. Vinyl chloride optionally contg. other monomers is grafted onto 0.5-10% EPDM or ethylene- $\alpha$ -olefin rubber in aq. media to give impact-resistant products. Thus, 1 kg 75:18:8 ethylene-propylene-5-ethylidene-2-norbornene rubber swollen with 2 kg hexane was combined with 60 kg water contg. 15 g poly(vinyl alc.) and 15 g Me cellulose and the mixt. prestirred 2 hr with 30 kg CH<sub>2</sub>:CHCl and kept 10 hr at 51.5° with 8 g diisopropyl peroxydicarbonate to give a graft polymer [40574-90-1] with 48 kg-cm/cm<sup>2</sup> Charpy impact strength.

84: 136609x Low-base anion exchanger. Ergozhin, E. E.; Mukhitdinova, B. A.; Khalikova, V. K.; Von, G. P. (Institute of Chemical Sciences, Academy of Sciences, Kazakh S.S.R.) U.S.S.R. 499,272 (Cl. C08F), 15 Jan 1976, Appl. 1,995,793, 12 Feb 1974. From *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obratzy, Tovarnye Znaki* 1976, 53(2), 74. Heat- and chem.-resistant anion exchangers having low basicity and high sorptional capacity for dense elements were prep'd. by phthalimide [85-41-6] amination of halomethylated copolymers of monovinyl and butadiene compds. in an org. solvent, followed by hydrolysis.

84: 136610r Decoloration of crude indene resin. Mostecky, Jiri; Popl, Milan; Hala, Slavoj; Ceply, Jiri; Vacek, Jaromir Czech. 158,877 (Cl. C08J), 15 Jul 1975, Appl. 214/65, 12 Jan 1965; 2 pp. Indene resins (I) were decolored by treating with H<sub>2</sub> at 15-60 atm age and 180-260° in the presence of MoS<sub>2</sub> [1317-33-5], WS<sub>2</sub> [12138-09-9], and(or) NiS [16812-54-7]. Thus, 50 ml I in indane (20% resin, 80% indane) was treated with 20 g MoS<sub>2</sub> and then with H<sub>2</sub> at 60 atm age. After 1 hr at 240° the reaction mixt. was filtered and the indane was distd. A light-lemon colored resin (98 g) with softening p. (ball-and-ring test) 98° compared with 97° and black color for a control resin not treated with H<sub>2</sub>.

84: 136611s Determination of microbial corrosion of polymers influenced by interaction of the components. Wasserbauer, Richard; Valenta, Boris Czech. 158,752 (Cl. G01N), 15 Jul 1975, Appl. 6405/67, 07 Sep 1967; 4 pp. The method and the